

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-220755

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/38

H01M 2/34

(21)Application number : 06-034118 (71)Applicant : TDK CORP

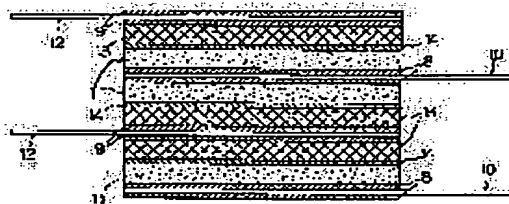
(22)Date of filing : 07.02.1994 (72)Inventor : TAKATANI MINORU  
KOBUE HISASHI  
KOBAYASHI NOBUO  
SAKAI HIROSHI

## (54) LAYER BUILT LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent a burst due to decomposing an electrolyte and increasing an internal pressure by preventing a large current from being continued in the case of not only an external short circuit but also an internal short circuit.

**CONSTITUTION:** In a layer built lithium secondary battery constituted by forming a collector, positive electrode material, separator containing an electrode substance or a solid electrolyte and a negative electrode material into a plate shape and by laminating these members by one set or more, in an electrode surface of at least any one collector of the positive/negative electrode collectors 10, 12, elements 8, 9, having a positive resistance temperature coefficient, are overlapped. By a short-circuit, when a large current flows in the collectors 10, 12 and PTC elements 8, 9, a temperature of the PTC elements 8, 9 rises to suppress the flowing current.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-220755

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/38

2/34

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-34118

(22) 出願日 平成6年(1994)2月7日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 高谷 稔

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小更 恆

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小林 信夫

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若田 勝一

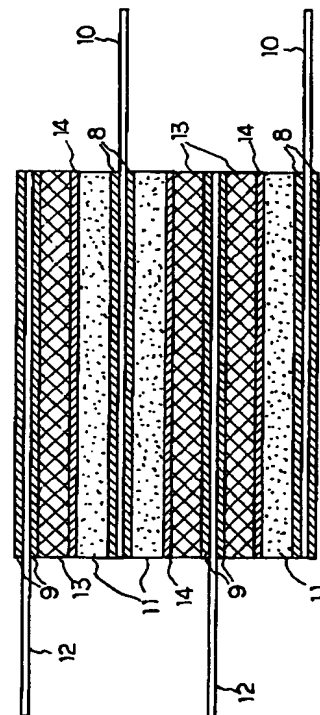
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 集電体と、正極材と、電極質を含んだセパレータもしくは固体電解質と、負極材とを板状に形成し、これらを1組以上積層してなる積層型リチウム二次電池において、外部ショートのみならず、内部ショートの場合における大電流の持続を防止し、電解液分解や内圧上昇による破裂を防止できる構造のものを提供する。

【構成】 正極集電体10、負極集電体12の少なくともいずれかの一方の集電体の電極面に、正の抵抗温度係数を有する素子8、9を重畳した。ショートにより大電流が集電体10、12およびPTC素子8、9に流れると、PTC素子8、9の温度が上昇して流れる電流を抑制する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】集電体と、正極材と、電極質を含んだセパレータもしくは固体電解質と、負極材とを交互に1組以上積層してなる積層型リチウム二次電池において、正極集電体、負極集電体の少なくともいずれか一方の集電体の電極面に、正の抵抗温度係数を有する素子を重畳したことを特徴とする積層型リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、厚膜形成方法を用いて作製される積層型リチウム二次電池に係り、特にそのショート等に対する安全性を向上させた構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の電池は一般に正極、負極が別々のブロックを構成して電解質を含むセパレータを介して対峙する構造を有していたが、軽量、高エネルギー密度化等を図るため、特開平2-297860号公報において開示されたリチウム電池のように、正極材、正極集電体、正極材、電解質を含むセパレータ、負極材、負極集電体、負極材の各シートを重ねて渦巻き状に巻き、この渦巻き状に巻いた電池素体を円筒形のケースに収容し、ケース上面を正極端子、ケース下面を負極端子として構成し、ケースの開口面に樹脂等であるガスケットを介して嵌着したキャップで封止したものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしこの構造によると、ショート等により大電流が流れて電池温度が上昇し、この温度が一般的な使用温度範囲（-20℃～60℃）の上限を超えると、電解液が分解したり、内圧上昇によりケースが破裂する危険があった。これに対し、電池の外部に温度検知素子を設けて外部引き出し回路を遮断したり、ヒューズを設ける方法もあるが、内部の欠陥による大電流発生に起因した上記の電解液分解や内圧上昇による破裂に対しては、このような手段では防護できなかった。

【0004】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、外部ショートのみならず、内部ショートの場合における大電流の持続を防止し、電解液分解や内圧上昇による破裂を防止できる構造の積層型リチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、集電体と、正極材と、電極質を含んだセパレータもしくは固体電解質と、負極材とを交互に1組以上積層してなる積層型リチウム二次電池において、正極集電体、負極集電体の少なくともいずれか一方の集電体の電極面に、正の抵抗温度係数を有する素子（以下PTC素子と称す）を重畳したことを特徴とする。

【0006】本発明において用いられるPTC素子には、導電性ポリマー（合成樹脂）を用いたものと、セラ

ミックスを用いたものがあるが、導電性ポリマーを用いたPTC素子としては、一例として、本出願人が特開昭2-140902号公報において開示したものが用いられる。これは、マトリックスとしての結晶性合成樹脂のシラン化合物系架橋剤による架橋化物に導電性無機充填剤を分散させたもので、合成樹脂として高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル等を用い、また導電性無機充填剤として、カーボンブラック、TiC、BaC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、ZrC、TiB<sub>2</sub>、ZrN、TiN等の導電性非酸化物、またはアルミニウムや銅等の金属粉等を用い、また、シラン化合物系架橋剤として、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン等のビニルシラン、あるいは $\beta$ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン等を用いたものである。その他、導電性ポリマーを用いたPTC素子として、特公昭61-35223号公報に開示されているように、例えばポリイソブレン、エチレン、プロピレン不規則共重合体等のエラストマー第1重合体物質と、例えばポリオレフィン類等である熱可塑性第2重合体とからなる重合体物質中に導電性組成物を含んだものを用いることができる。さらに、特公平3-34498号公報に開示されているように、合成樹脂としてポリフッ化ビニリデンの頭-頭構造含量が5%以下のものを用い、導電性充填剤としてカーボンブラックを用いたもの等も用いることができる。

【0007】また、PTC素子として、BaTiO<sub>3</sub>系セラミックスであって、強誘電相から常誘電相への相転移温度が50℃～130℃の範囲にあるものを用いてもよい。さらに本発明において用いるPTC素子は、20℃において10Ω・cm以下の固有抵抗を有することが好ましい。

【0008】また、正極集電体としてはNiやAlが用いられ、負極集電体としてCuが用いられる。また、正極材に用いる活物質として、LiCoO<sub>2</sub>等のアルカリ金属酸化物、MnO<sub>2</sub>の他の金属または他の金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等のバナジウム酸化物、Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等のクロム酸化物、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>等の遷移金属ジカルコゲナイト、NbSe<sub>3</sub>等の遷移金属トリカルコゲナイト、シュブレル相（A<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>、A=Li、Cu、Cl=S、Se、x=0～4）等が用いられる。負極材に用いる活物質としては、金属Li、Li合金、またはLiをドーブし、かつ脱ドーブしうる導電性ポリマー等が用いられる。また、セパレータに含浸させる電解液は、非水溶媒に溶質を溶解させたものが用いられ、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロ

ピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -オクタノイックラクトン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジブトキシエタン等が用いられ、また溶質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が用いられる。また、固体電解質を用いることもできる。

#### 【0009】

【作用】本発明の積層型リチウム二次電池は、上述のように、集電体にPTC素子を重畳したので、電池外部または内部におけるショートにより電流が増大し、PTC素子の温度がある程度以上に上昇するとPTC素子の抵抗値が高くなるので、電流が抑制される。

#### 【0010】

【実施例】図1は本発明による電池の一実施例を電池素体1の状態を示す縦断面図、図2は図1の電池素体1を外装体2を組み込んだ電池を示す縦断面図である。図1において、10、12はそれぞれPTC素子8、9を電極面に一体に重畳した正極集電体および負極集電体、11、13はそれぞれ集電体PTC素子8、9上に重畳した正極材、負極材、14は正極材11と負極材13との間に介在させた電極質を含んだセパレータ14（もしくは固体電解質）である。

【0011】この電池素体1は、図3(a)～(c)に示すように、シート法または印刷法により正極集電体10の片面あるいは両面にPTC素子8を重畳し、その上に正極材11を一体に重畳しておき、一方、図3(d)～(f)に示すように、負極集電体12の片面または両面にもPTC素子9を重畳し、その上に負極材13を一体に重畳しておき、図3(g)に示すように、これらの正極材11、負極材13の間に電極質を含んだセパレータ14（もしくは固体電解質）を介在させて図4(A)に示すように1組以上積層してなるものであり、集電体10、12は図2に示す端子5、6に接続するために延出している。これらの材料10～14はそれぞれ矩形板状をなす。

【0012】具体的には、正極集電体10としてAlを用い、そのシートの両側または片側に、PTC素子8として、高密度ポリエチレン60重量部にカーボンブラック40重量部、シランカップリング剤4重量部を混練したのちシート状に成形した図5に示す抵抗温度特性を有するものを用い、これを重畳した。そして該PTC素子8の上に $\text{LiCoO}_2$ のような正極活物質等をグラファイトでなる導電粉とともに樹脂等でなるバインダにより結合して形成したシート状の正極材11を重畳した。また、負極集電体12としてCuシートを用い、そのシートの両側ま

または片側に前記PTC素子9を重畳し、その上に負極活物質としてのグラファイトをバインダで結合してなるシート状の負極材13を重畳した。電解質としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチレンカーボネート(DEC)とを1対1の重量比で混ぜた溶媒中に $\text{LiClO}_4$ を溶解させた液体電解質を用い、これをポリプロピレンの樹脂製セパレータ14の微細孔に含浸させたものを用いた。

【0013】図4(A)に示すように、本実施例の前記素材8～14を重ね、図4(B)に示すように、この積層したものに熱収縮性シート15を被せて集電体10、12の延出部を除いて包み、シート15の端部の重ねた部分15aを接着あるいは熱溶着し、シート15を周囲から加熱して収縮させて前記素材8～14を一体に重ねた。そして図4(C)に示すように複数枚の正極集電体10の端部どうし、負極集電体12の端部どうしを導電性接着剤により接着するかまたは溶接(16)し、集電体10、12の端部を必要に応じて切断した。

【0014】このようにして構成した電池素体1を、図2に示すように外装体本体3内に入れ、集電体10、12の端部を図1、図2に示す端子5、6にそれぞれ導電性接着剤により接着または超音波溶接等により固着(17)した。その後、蓋4を接着あるいは溶着して密封した。

【0015】このように、集電体10、12にPTC素子8、9を重畳したので、電池の内部あるいは外部でショートが発生した場合、PTC素子8、9に大きな電流が流れてPTC素子8、9の温度が上昇し、これにより図5から明らかなように電気抵抗が増大するため、電流が抑制され、その結果、温度上昇も抑制され、電解液の分解や内部ガス発生による破裂を防止できた。具体的には、正極、負極の反応面積を $6\text{cm}^2$ とし、これをそれぞれ1層ずつ重ね、前記PTC素子8、9がないものと、PTC素子8、9を $100\mu\text{m}$ の厚みに設けたものにおけるショート直後と30秒後のショート電流と電池内部温度とを比較したところ、PTC素子8、9のないものにおいては、ショート直後の電流は約5A、30秒後の電流も同じく約5A、30秒後の内部温度は約 $120^\circ\text{C}$ となり、一方、PTC素子8、9を設けたものにおいては、ショート直後の電流は約5A、30秒後の電流は約800mA、30秒後の内部温度は約 $40^\circ\text{C}$ となった。

【0016】このように、ショートによる温度上昇を防止できる上、例えば陰極において充電の際に生じるデントライトによるショート等の異常が解消すると、電池は何ら手を加えることなく再使用可能となり、ヒューズのような面倒がない。なお、本実施例のように、電池素体1および外装体2を直方体に形成した場合には、外装体2の内面と電池素体1との隙間を小さくでき、従来の円筒形電池に比較して無駄なスペースを少なくできる。

【0017】

5

【発明の効果】本発明によれば、出力端子間のショートの場合のみならず、内部ショートの場合にも電流を落とし、電解液の自己分解を防止できる。また、電解液分解あるいは発熱による内圧上昇による破裂を防止できる。また、ヒューズと違って自己復帰型であるため、異常が取り除かれれば再び使用できるため、取扱いやすい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による一実施例を電池素体の状態で示す縦断面図である。

【図2】図1の電池素体を外装体に收容してなる電池の一例を示す縦断面図である。

【図3】本実施例の電池素体の積層に至るまでの工程図である。

【図4】本実施例の電池素体の積層後の組立工程の一例図である。

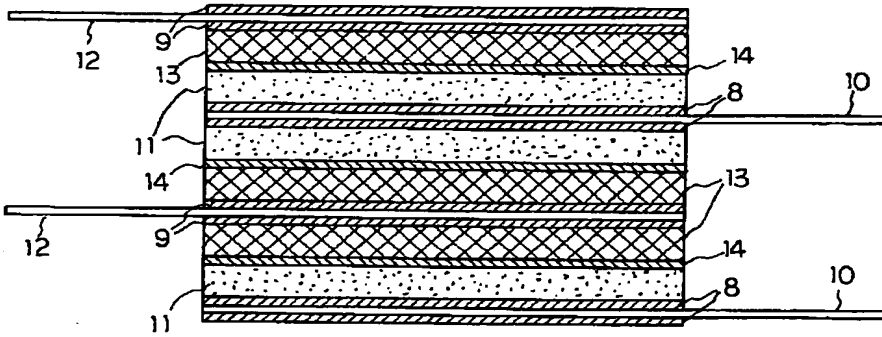
6

【図5】本実施例の電池素体に用いたPTC素子の特性図である。

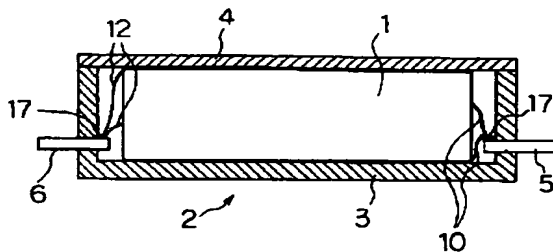
【符号の説明】

- 1 電池素体
- 2 外装体
- 3 外装体本体
- 4 蓋
- 5、6 端子
- 8、9 PTC素子
- 10 正極集電体
- 11 正極材
- 12 負極集電体
- 13 負極材
- 14 セパレータ
- 15 熱収縮性シート

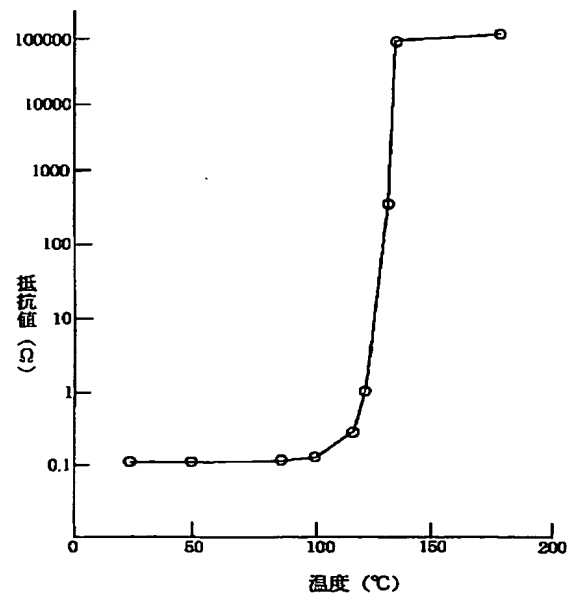
【図1】



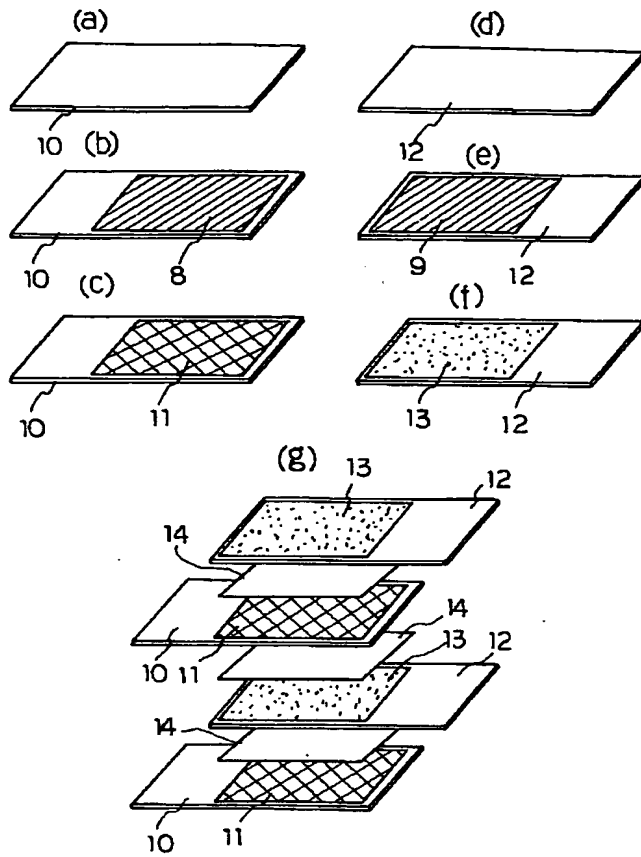
【図2】



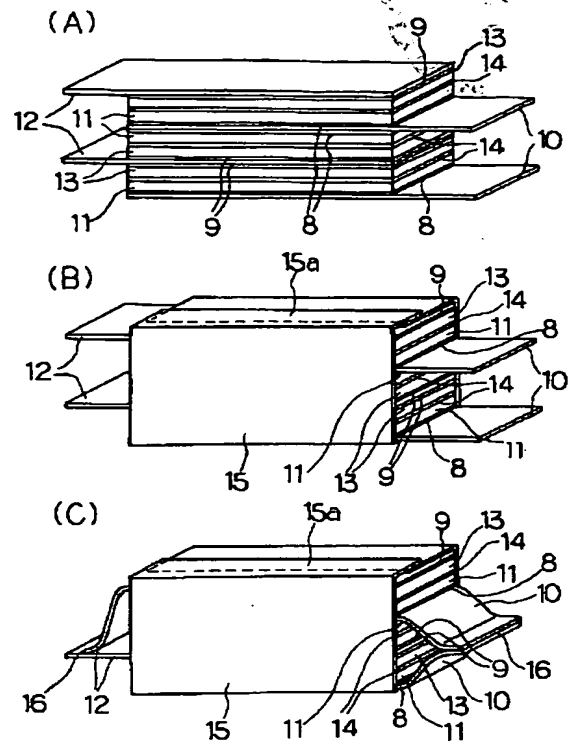
【図5】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 坂井 洋志  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内